

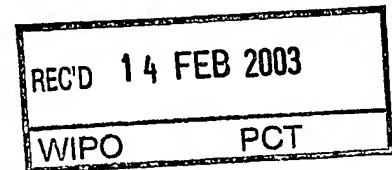
Rec'd PCT/PTO 01 JUL 2004
PCT/EP 02/14785
10500778



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405002.3

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 30/10/02
LA HAYE, LE



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.: 02405002.3
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 07/01/02,
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Waschverfahren mittels teilchenförmiger Zusammensetzung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C11D17/00, C11D3/37

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

Ursprüngliche Bezeichnung der Erfindung :
Siehe bitte Seite 1 der Beschreibung.

Teilchenförmige Zusammensetzung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verminderung des Farbstoffverlustes oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, insbesondere im Haushaltsbereich, sowie die für dieses Verfahren verwendeten teilchenförmigen Zusammensetzungen, enthaltend ein Farbstofffixiermittel und einen Trägerstoff, insbesondere Granulate, und Wasch- und Weichspülmittelzusammensetzungen enthaltend diese Granulate.

In üblichen Haushaltswaschverfahren stellt der Farbstoffverlust bei der Wäsche von farbigen Textilien ein bekanntes Problem dar. Ein weiteres Problem in diesem Zusammenhang ist die Farbübertragung bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen Textilien zusammen mit farbigen oder weissen Textilien, insbesondere hellfarbigen oder weissen Textilien.

Die Verwendung von Farbstofffixiermittel für die Textilpflege ist aus WO 01/74982 bekannt, in der Mittel zur Textilpflege, die mindestens eine Cellulase und ein farbfixierendes basisches Polymer enthalten, beschrieben sind.

Aus der EP-A-692 511 ist ein Verfahren bekannt, gemäss dem Fasermaterialien in industriellem Massstab gefärbt werden und anschliessend mit einem Farbstofffixiermittel, dem nachstehend genannten basischen Polykondensat behandelt werden, wobei das Polykondensat jedoch nicht mit einer Säure neutralisiert ist.

Farbfixierende Polymere besitzen das Problem, dass sie in Waschmittelformulierungen, die anionische Tenside enthalten deaktiviert werden, und damit für die vorgesehene Verwendung, der Verminderung des Farbstoffverlusts oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, nicht mehr zur Verfügung stehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein für den Haushaltsbereich geeignetes, verbessertes Verfahren bereitzustellen, gemäss dem der Farbstoffverlust bzw. die Farbstoffübertragung weiter verringert werden kann, sowie für dieses Verfahren geeignete Waschmittelformulierungen, die keine Deaktivierung des Farbstofffixiermittels bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die genannte Aufgabenstellung mit teilchenförmigen Zusammensetzungen, enthaltend ein Farbstofffixiermittel und einen Trägerstoff, weitgehend erreicht werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verminderung des Farbstoffverlustes oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, insbesondere im Haushaltsbereich, dadurch gekennzeichnet, dass man die textilen Fasermaterialien mit einer teilchenförmigen Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel behandelt.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer teilchenförmigen Zusammensetzung, insbesondere Granulaten, enthaltend

- a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels
- b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoffs,
- c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/ im Wasser dispergierbaren Bindemittels,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- e) 0 bis 15 Gew. % Wasser, behandelt

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

Als geeignete Trägerstoffe kommen beispielsweise solche, wie in EP-A-133562 offenbart, in Betracht, beispielsweise die wasserlöslichen anorganischen und organischen Salze, die an sich übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, vorzugsweise jedoch ohne die salzartigen Tenside. Bei diesen Trägerstoffen handelt es sich in erster Linie um die üblichen Gerüstsubstanzen bzw. Buildersubstanzen der Waschmittel, wie z. B. die auch als Waschalkalien bekannten Alkalimetallsilikate, -carbonate, -bicarbonate und -borate sowie die Alkalimetallpolyphosphate. Geeignet sind jedoch auch die beim Waschprozess praktisch inerten Alkalimetallsulfate, wie z. B. das Natriumsulfat.

Zu den als Trägerstoffen brauchbaren organischen Salzen gehören die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Alkalisalze, der Di- und Polycarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Melithsäure, Cyclohexanhexacarbonsäure; der Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Citronensäure, Weinsäure,

Salicylsäure; der Aminocarbonsäuren, wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure; die Salze der organischen Polyphosphonsäuren, wie z. B. i-Hydroxyethandiphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Ethyldiaminotetramethylentetraphosphonsäure, sowie die Salze der polymeren Polycarboxylate, wie z. B. die Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Methylenmalonsäure, bzw. die Copolymerisate dieser Säuren mit Vinylmethylether oder Methacrylsäure.

Zu einer weiteren Klasse brauchbarer Trägerstoffe gehören feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe, sowie saugfähige Polymerpulver, -granulate, -fasern oder -gewebe, beispielsweise vom Typ der Cellulose, insbesondere Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, des weiteren Zuckerderivate wie Glucose, Maltodextrin, Cyclo-dextrin, oder Stärke, insbesondere Carboxymethylstärke, und entsprechende Guar- und Algenderivate sowie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyester, Polyethylen, Polyacrylnitril, Lignin, Holz- und Sägemehl.

Schliesslich besteht eine dritte Klasse brauchbarer Trägerstoffe aus feinstdispersen, wasserunlöslichen anorganischen Verbindungsgemischen. Hierzu gehören die Bentonite, wie Natrium-Montmorillonit, Schichtsilikat sowie Kieselgure, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Feldspat oder kationenaustauschende Zeolithe des Typs A und X sowie der Hydrosodalith, die beim Waschprozess auch eine Builderwirkung entfalten und deshalb auch als Phosphataustauschstoffe geeignet sind. Besondere geeignet als Trägerstoff sind Natrium-Aluminium-Silikate, und besonders bevorzugt Silikat mit Hohlraumstruktur. Als Trägerstoffe dieser Klasse eignen sich jedoch auch nicht-kationenaustauschende feinteilige Zeolithe bzw. bereits in der Calciumform vorliegende Zeolithe der obigen Typen sowie kationenaustauschende und nicht-kationenaustauschende röntgenamorphe Alkalialumosilikate, ferner Tonminerale, insbesondere aus der Gruppe der Kaoline und der Gruppe der Montmorillonite alias Smekтите. Zu den feinstdispersen wasserunlöslichen anorganischen Trägerstoffen gehören auch feinstdisperse Metalloxide bzw. Metallhydroxide bzw. Mischoxide des Siliciums, Aluminiums, Magnesiums, Zinks und des Titans. Dazu gehören die durch Fällung oder auf pyrogenem Weg herstellbaren feinstteiligen Kieselsäuren, die auch in der mit Polyorganosiloxanen umgesetzten Form ein wesentlicher Bestandteil der Silikonöle sein können. Typische Vertreter geeigneter Metalloxide sind feinstdisperses Magnesiumoxid, Titanoxid, Zinkoxid oder Aluminiumoxid. Diese Verbindungen besitzen wegen ihrer hohen

spezifischen Oberfläche ausgezeichnete Trägereigenschaften, so dass für ihre Verwendung als Trägerstoff in der erfindungsgemässen teilchenförmigen Zusammensetzung bereits relativ geringe Mengen ausreichen, und so bei der Anwendung im Waschprozess eine nachträgliche Belastung der Waschflotte vermieden wird.

Eine weitere Klasse geeigneter Trägerstoffe sind formaldehydhaltige Polymere oder Oligomere aus den Monomeren Einheiten wie Melamin und Formaldehyd oder Harnstoff und Formaldehyd, oder Phenolformaldehyd-Harze.

Ferner geeignete Trägerstoffe sind Aerosile, Siliziumdioxid, Metalloxid oder Metallhydroxidpulver wie beispielsweise TiO_2 , ZnO , MgO , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 .

Des weiteren geeignete Trägerstoffe sind Erdalkalimetallsalze wie beispielsweise Calciumhalogenid, wie Calciumchlorid, Calciumbromid, Calciumfluorid, Calciumsulfat, Calciumacetat, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumfluorid, Magnesiumsulfat oder Magnesiumacetat.

Die Trägerstoffe können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Trägerstoffen verwendet werden.

Die Trägerstoffe sind käufliche Verbindungen, und beispielsweise im Handel unter den folgenden Bezeichnungen erhältlich:

Name	Hersteller	Chemie
Wessalith XD®	Degussa	Zeolith
Advera 401P®	PQ Corp.	Zeolith
Laundrosil DGA®	Südchemie	aktivierter Bentonit
CBV 901®	Zeolyst Int.	Zeolith H-SDUSY
CBV 2802®	Zeolyst Int.	Zeolith H-ZSM-5
Pergopak M®	Martinswerk	Kondensationsprodukt aus Harnstoff und Formaldehyd
Tino Flow®	Ciba	
Arbocel FDY600®,	J. Rettenmaier & Söhne	Cellulosefasern

BC200 [®] , G350 [®]		
Natriumchlorid [®] , Natriumsulfat [®]	Merck, Riedel	

In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens behandelt man das textile Fasermaterial mit einer teilchenförmige Zusammensetzung, die einen Trägerstoff enthält, der wenigstens eine der folgenden Komponenten enthält:

- a) wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze, die insbesondere übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, dabei jedoch bevorzugt keine Tensidkomponenten sind,
- b) feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe sowie
- c) feinstdisperse wasserunlösliche anorganische Trägerstoffe.

In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens behandelt man das textile Fasermaterial mit einer teilchenförmige Zusammensetzung, die einen Trägerstoff enthält, der aus der Gruppe der folgenden Trägerstoffe ausgewählt ist: Zeolith, Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat und Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.

Als Farbstofffixiermittel geeignet sind anionische, nichtionische oder kationische Verbindungen, insbesondere kationische Verbindungen, wie sie beispielsweise in EP-A-692 511 offenbart sind; oder farbfixierende Polymere, wie sie beispielsweise in WO 01/74982 offenbart sind. Unter farbfixierenden Polymeren werden in Rahmen der vorliegenden Erfindung neben Polymeren auch Oligomere- und Gemische aus Oligomeren und Polymeren verstanden.

Beispiele von Farbstofffixiermittel sind Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere deren Salze und/oder deren Copolymere zum Beispiel mit Polyacrylat, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon. Einige dieser Verbindungen. Einige dieser Verbindungen sind von CIBA SC unter der Bezeichnung Agefloc[®], wie Agefloc C 505[®], Agefloc WT40[®], Agefloc WT40 SV[®], Agefloc WT40 SVL[®], oder Agequat[®], wie Agequat 3204[®], Alcofix[®], wie Alcofix R[®], oder Tinofix[®], Tinofix CL[®], Tinofix FRD[®], bevorzugt Agefloc WT40[®], Agefloc WT40 SV[®], Agefloc WT40 SVL[®] erhältlich;

des weiteren Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quats, wie in den Patenten DE 2657582 und EP 225281 beschrieben;

ferner Polyethylenimine, die unter der Bezeichnung Lupasole[®], wie Lupasol SK[®], Lupasol PS[®], Lupasol FC[®], Lupasol WF[®], Lupasol P[®], Lupasol G20[®], Lupasol G20 wasserfrei[®], Lupasol G 100[®], Lupasol HF[®], Lupasol PR8515[®] oder Lupasol FG[®], und bevorzugt Lupasol G 100[®], Lupasol HF[®], Lupasol PR8515[®] oder Lupasol FG[®], sowie Cyclanon[®] von BASF erhältlich sind;

weitere Farbstofffixiermittel sind beispielsweise basische Polykondensate mit Imidazolin-Einheiten wie sie in WO 01/74982 beschrieben sind, oder

Tinofix CL[®], Tinofix ULC[®], Tinofix ECO[®], Cibafix ECO[®], Solfix E[®], die von CIBA SC erhältlich sind;

ferner Gafquat 755N[®], Gafquat HS-100[®], Copolymer 845[®], Copolymer 958[®], Copolymer VC-713[®], Levogen FL[®], Levogen WSR[®], Levogen WRD[®], oder Lavafix[®], die von Bayer erhältlich sind;

Chromobond S-100[®], das von ISP erhältlich ist;

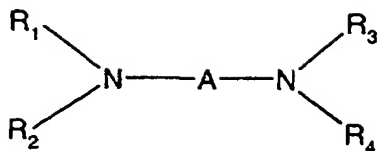
des weiteren Neofix RE[®], Neofix E-225[®], Neofix E-117[®], Neofix RPA[®], Neofix F[®], Neofix RP-70[®], Neofix R-250[®], die von Nicca erhältlich sind;

ferner Sevofix SR[®], Sevofix FFK[®], Sevofix NOF[®], die von Textil Color erhältlich sind;

des weiteren Indosol E-50[®], Indosol CRR[®], Sandofix FFN[®], Solidogen FRZR[®], Sandofix TPS[®], Sandofix TPSR[®], Sandofix WE56R[®], Sandofix SWE[®], die von Clariant erhältlich sind.

In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens behandelt man das textile Fasermaterial mit einer teilchenförmige Zusammensetzung, die ein Farbstofffixiermittel enthält, das aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel ausgewählt ist: der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat-Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL[®].

Des weiteren bevorzugt ist das erfindungsgemässe Verfahren, indem man textiles Fasermaterial mit einer teilchenförmige Zusammensetzung, die ein Farbstofffixiermittel enthält, worin es sich um ein basisches Polykondensat aus einem Amin der Formel



(1)

und einem Cyanamid,

worin die genannten Polykondensate entweder nicht mit einer Säure neutralisiert sind, oder ganz oder teilweise mit einer anorganischen oder organischen Säure neutralisiert sind, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Amino, Hydroxy, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl bedeuten und A gegebenenfalls substituiertes oder durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes Alkyl ist.

A in Formel (1) bedeutet bevorzugt gegebenenfalls durch -O-, -S-, -NH- oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochenes und/oder durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, vorzugsweise einfach oder mehrfach durch -NH- unterbrochenes C_2 - C_{20} -Alkyl.

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt jeweils Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl.

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel (1) sind 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Dipropylentriamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, N,N-Bis-(2-aminopropyl)-methylamin, Polyethylenimine oder Polyethylenpolyamine wie Diethylentriamin, Triethylen-tetramin, Tetraethylenpentamin oder Pentamethylenhexamin.

Bevorzugt als Verbindungen der Formel (1) sind Polyethylenpolyamine und hierbei insbesondere Diethylentriamin. Die Zahl der wiederkehrenden Einheiten der Monomere der Formel (1) in den basischen Polykondensaten ist z.B. 4 bis 100, insbesondere 4 bis 50.

Geeignete Cyanamide sind z.B. Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin und Biguanidin. Bevorzugt ist Dicyandiamid.

Die oben genannten Farbstofffixiermittel sind z.B. aus der EP-A-692 511 oder WO 01/74982 bekannt und können gemäss den hierin offenbarten Verfahren erhalten werden.

So lässt man z.B. ein Amin der Formel (1) mit einem Ammoniumsalz in Gegenwart eines nichtwässrigen Lösungsmittels reagieren und setzt das erhaltene protonierte Produkt mit einem Cyanamid bei erhöhter Temperatur um.

Geeignete Ammoniumsalze sind z.B. Ammoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, z.B. Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumformiat oder Ammoniumacetat, insbesondere Ammoniumchlorid.

Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel sind z.B. hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel, wie z.B. Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Butylenglykol, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol und deren Ether sowie Polyethylenglykole mit einem Molgewicht von z.B. 600 bis 5000 und Gemische davon.

Das Amin der Formel (1) und das Ammoniumsalz werden z.B. in einem Molverhältnis von 1:0,1 bis 1:2,5, vorzugsweise 1:0,7 bis 1:2 eingesetzt. Die Menge an hydroxylgruppenhaltigem Lösungsmittel kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und beträgt z.B. 0,2 bis 20 Mol und vorzugsweise 0,4 bis 5 Mol pro Mol Verbindung der Formel (1).

Die Umsetzung des Amins der Formel (1) mit dem Ammoniumsalz findet insbesondere bei erhöhter Temperatur statt, wie 80 bis 200°C, insbesondere 100 bis 160°C. Man legt z.B. das Amin der Formel (1) in dem hydroxylgruppenhaltigem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vor und dosiert die Ammoniumverbindung hinzu; vorteilhafterweise wird der Reaktionsschritt unter Inertbedingungen, wie unter Stickstoffatmosphäre, ausgeführt.

Das erhaltene protonierte Produkt wird anschliessend mit z.B. 0,5 bis 2 Mol und vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Mol Cyanamid pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (1) zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzung findet z.B. in Gegenwart eines oder mehrerer der vorgenannten hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur, die z.B. 80 bis 250°C und insbesondere 140 bis 220°C beträgt, statt. Die Reaktionsprodukte sind in der Regel bei Raumtemperatur feste Schmelzen mit basischen Eigenschaften, die in Wasser klare Lösungen liefern.

Die Neutralisation mit einer anorganischen oder organischen Säure wird z.B. in wässrigem Medium ausgeführt, wobei die Zugabe der Säure so ausgeführt wird, dass ein pH-Wert von

z.B. 2 bis 12, insbesondere 3 bis 10 und vorzugsweise 4 bis 8 eingestellt wird. Besonders bevorzugt ist eine Menge der Säure, mit welcher ein pH-Wert von ca. 7 eingestellt wird.

Als anorganische oder organische Säure kommen z.B. ein- oder mehrbasige Carbonsäuren, Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder eine Mischung mindestens zweier solcher Säuren in Betracht. Bevorzugt sind organische Säuren. Als Beispiele für organische Säuren seien Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Gluconsäure, p-Toluolsulfonsäure, Terephthalsäure, Benzoessäure, Phthalsäure, Acrylsäure und Polyacrylsäure genannt. Von besonderem Interesse sind aliphatische Carbonsäuren, insbesondere solche mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt als Säuren sind ein- oder mehrbasige aliphatische C_1 - C_{12} -Carbonsäuren, wobei es sich im Falle der einbasigen Carbonsäuren insbesondere um solche mit einer Gesamtzahl von mindestens 3 C-Atomen handelt. Als Substituenten der Carbonsäuren kommen z.B. Hydroxy und Amino, insbesondere Hydroxy, in Betracht. Von Interesse sind ferner auch Mischungen der genannten Säuren; als Beispiel sei die Mischung von Maleinsäure und Propionsäure genannt.

Besonders bevorzugt sind mehrbasige aliphatische C_2 - C_{12} -Carbonsäuren, insbesondere mehrbasige aliphatische C_2 - C_6 -Carbonsäuren. Ganz besonders bevorzugt sind mehrbasige, durch Hydroxy substituierte aliphatische C_2 - C_6 -Carbonsäuren.

Die Farbstofffixiermittel werden in der Regel in flüssiger, wässriger Form verwendet. Für die Neutralisation der basischen Polykondensationsprodukte kann man daher z.B. so vorgehen, dass zunächst eine konzentriertere flüssige, wässrige Zusammensetzung hergestellt wird. Hierzu kann man das basische Polykondensationsprodukt, die Säure, Wasser und gegebenenfalls ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel mischen. Vorzugsweise verwendet man 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% Farbstofffixiermittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Besonders bevorzugt verwendet man 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 50 Gew.-% des Farbstofffixiermittels. Die Menge der Säure wählt man so, dass ein pH-Wert der Lösung von z.B. 2 bis 12, insbesondere 3 bis 10 und vorzugsweise 4 bis 8 eingestellt wird. Besonders bevorzugt ist eine Menge der Säure, mit welcher ein pH-Wert von ca. 7 eingestellt wird. Als mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel kommen z.B. entsprechende hydroxygruppenhaltige

Lösungsmittel, wie Methanol oder Ethanol, oder auch Ether in Betracht. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Lösung ohne organische Lösungsmittel.

Ferner können solche konzentrierten Lösungen noch weitere übliche Zusatzstoffe, wie Parfümöle, schaumregulierende Mittel, Verdickungsmittel, mikrobizide Mittel, Komplexmierungsmittel, UV Absorber, Photobleichmittel, Photoaktivatoren, Antioxidantien, Entstäubungsmittel oder insbesondere Bleichmittel enthalten.

Im Falle der Lösungen der ganz oder teilweise neutralisierten basischen Polykondensate handelt es sich vorzugsweise um klare, lagerstabile Lösungen.

Die konzentrierten Lösungen enthaltend ein Farbstofffixiermittel können direkt zur Herstellung der erfindungsgemässen teilchenförmigen Zusammensetzungen verwendet werden oder vor der Applikation weiter aufbereitet werden.

Als weitere Aufarbeitungen kommen z.B. die weitere Verdünnung, insbesondere mit Wasser in Frage. Ferner seien die Sprühtrocknung, Granulierung, Mikroenkapsulierung zur Herstellung der festen Farbstofffixiermittel genannt.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft teilchenförmige Zusammensetzungen enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel. Für die teilchenförmige Zusammensetzungen gelten die oben in den erfindungsgemässen Verfahren genannten Bedeutungen und Bevorzugungen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung bevorzugt eine teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend

- a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels
 - b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoffs,
 - c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/ im Wasser dispergierbaren Bindemittels,
 - d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
 - e) 0 bis 15 Gew. % Wasser,
- wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

Des weiteren bevorzugt ist eine teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend ein Farbstofffixiermittel ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel: der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL®.

Ferner bevorzugt ist eine teilchenförmige Zusammensetzung, die ein Farbstofffixiermittel enthält, worin es sich um ein basisches Polykondensat aus einem Amin der Formel



und einem Cyanamid, besonders bevorzugt Dicyandiamid, worin die genannten Polykondensate entweder nicht mit einer Säure neutralisiert sind, oder ganz oder teilweise mit einer anorganischen oder organischen Säure, besonders bevorzugt mit einer ein- oder mehrbasige Carbonsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder einer Mischung mindestens zweier solcher Säuren, neutralisiert sind, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Amino, Hydroxy, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl bedeuten, und A gegebenenfalls substituiertes oder durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes Alkyl ist.

Des weiteren besonders bevorzugt sind die erfindungsgemässen teilchenförmigen Zusammensetzungen, worin A gegebenenfalls durch -O-, -S-, -NH- oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochenes und/oder durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, vorzugsweise einfach oder mehrfach durch -NH- unterbrochenes C_2 - C_{20} -Alkyl, bedeutet.

Ferner besonders bevorzugt sind die erfindungsgemässen teilchenförmigen Zusammensetzungen, worin es sich bei der Verbindung der Formel (1) um ein Polyethylenpolyamin, insbesondere um Diethylentriamin, handelt.

Die erfindungsgemässen teilchenförmigen Zusammensetzungen können weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Netzmittel, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe,

Füllmittel, Entstäubungsmittel, Pigmente, Parfümöle, schaumregulierende Mittel, Verdickungsmittel, mikrobizide Mittel, Komplexierungsmittel, Lösungsbeschleuniger und optische Aufheller, UV Absorber, Photobleichmittel, Photoaktivatoren, Antioxidantien, Entstäubungsmittel oder insbesondere Bleichmittel enthalten. Diese Zusätze sind in einer Menge von 0 bis 20 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der teilchenförmigen Zusammensetzungen, vorhanden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft teilchenförmige Zusammensetzung die als Trägerstoff wenigstens eine der folgenden Komponenten enthält:

a) wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze, die insbesondere übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, dabei jedoch bevorzugt keine Tensidkomponenten sind, oder

b) feinteilige, in Wasser quellbare, dispergierbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe, oder

c) feinstdisperse wasserunlösliche anorganische Trägerstoffe, und besonders bevorzugt

eine teilchenförmige Zusammensetzung, die wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Trägerstoffe enthält und übliche Zusatzstoffe von Textilwaschmitteln und dabei insbesondere Gerüststoffe bzw. Builder für Textilwaschmittel- Tenside sind, und ganz besonders bevorzugt

eine teilchenförmige Zusammensetzung, die als Trägerstoffe feinstdisperse wasserunlösliche Metall-oxide und/oder -hydroxide enthält, die auch Mischoxide verschiedener Metalle sein können, und die sich insbesondere von Silizium, Aluminium, Magnesium, Zink und/oder Titan ableiten und

insbesondere ganz besonders bevorzugt

eine teilchenförmige Zusammensetzung, die Trägerstoffe enthält bei denen es sich um Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat oder Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd handelt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine teilchenförmige Zusammensetzung, enthaltend einen Trägerstoff, der wenigstens eine der folgenden Komponenten enthält:

- a) wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze, die insbesondere übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, dabei jedoch bevorzugt keine Tensidkomponenten sind,
- b) feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe sowie
- c) feinstdisperse wasserunlösliche anorganische Trägerstoffe.

BINDEMITTEL

In der vorliegenden Erfindung stehen Bindemittel beispielsweise für anionische Dispergatoren, nichtionische Tenside und Dispergatoren oder wasserlösliche Polymere, die untenstehend definiert sind.

a) Anionische Dispergatoren

Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich beispielsweise um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiermittel für Farbstoffe und Pigmente.

Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit gegebenenfalls chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und gegebenenfalls Formaldehyd, (Mono-/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren Na-Salz von Dialkylsulfobernsteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxyligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

b) nichtionische Tenside und Dispergatoren

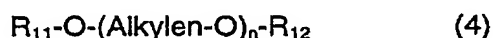
Geeignete nichtionische Dispergatoren sind vor allem in Wasser emulgierbare, dispergierbare, oder lösliche Verbindungen vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt von mindestens 35°C. Es handelt sich zum Beispiel um folgende Verbindungen:

1. Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, vor allem Cetylalkohol,
2. Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkyl-oxiden, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie

styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Benzylalkohole, Phenylphenole, Benzylphenole oder Alkylphenole, deren Alkylreste, die mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen,

3. Alkylenoxid-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),
4. Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin,
5. Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 C-Atome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxy-niederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte,
6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langkettigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie z. B. polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten,
7. Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Glycerin oder Penterythrit, und
8. Fettalkoholpolyglykolmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Besonders geeignete nichtionogene Dispergatoren sind Tenside der Formel



worin

R_{11} C_8 - C_{22} -Alkyl oder C_8 - C_{18} -Alkenyl;

R_{12} Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n eine Zahl von 1 bis 60

bedeuten.

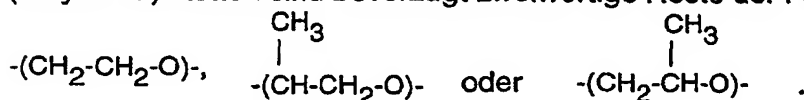
Die Substituenten R_{11} und R_{12} in der Formel (4) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander je einen Alkylrest mit 9 bis 14 Kohlenstoffatomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie beispielsweise Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetische Alkohole, wie beispielsweise 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C₉-C₁₁-Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole®) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter dieser Alfole® sind Alfol® (8-10), Alfole® (9-11), Alfole® (10-14), Alfole® (12-13) oder Alfole® (16-18).

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

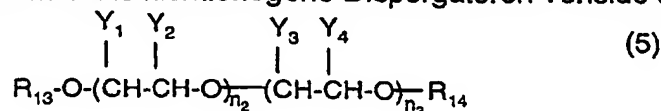
Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie beispielsweise Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

(Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln



Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Vorzugsweise kommen als nichtionogene Dispergatoren Tenside der Formel



in Betracht, worin

R₁₃ C₈-C₂₂-Alkyl;

R₁₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

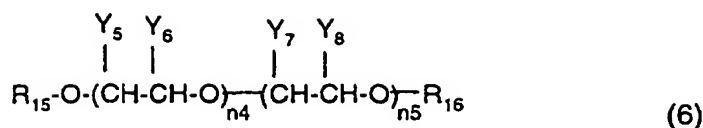
Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

n₂ eine Zahl von 0 bis 8; und

n₃ eine Zahl von 2 bis 40;

bedeuten.

Weitere wichtige nichtionogene Dispergatoren entsprechen der Formel



worin

R_{15} C_9 - C_{14} -Alkyl;

R_{16} C_1 - C_4 -Alkyl;

Y_5 , Y_6 , Y_7 und Y_8 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einer der

Reste Y_5 , Y_6 bzw. Y_7 , Y_8 immer Wasserstoff ist; und

n_4 und n_5 , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8;

bedeuten.

Die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (4) bis (6) können als Gemische eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Tensidgemische nicht-endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (4), d.h. Verbindungen der Formel (4), worin

R_{11} C_8 - C_{22} -Alkyl,

R_{12} Wasserstoff und

die Alkylen-O-Kette den Rest $-(CH_2-CH_2-O)-$

bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (6) in Betracht.

Als Beispiele für die nichtionogene Dispergatoren der Formeln (4), (5) oder (6) sind Umsetzungsprodukte eines C_{10} - C_{13} -Fettalkohols, z.B. eines C_{13} -Oxoalkohols mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder das Umsetzungsprodukt aus einem Mol eines C_{13} -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid zu nennen, wobei die Additionsprodukte jeweils mit C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl endgruppenverschlossen sein können.

c) Wasserlösliche Polymere

Als wasserlösliche organische Polymere kommen z. B. Polysaccharide (z.B. Stärke, Dextrin, Maltodextrin), Alginate, Polyasparaginsäure, Polyethylenglykole, Copolymere von Ethylenoxyd mit Propylenoxyd, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen α -Olefinen, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von

Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, Quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidonen und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage .

Als Bindemittel und Träger eignen sich generell alle Substanzen, die in dem Anwendungsprodukt mit dem beanspruchten Farbstofffixierermittel enthalten sind, vorausgesetzt, dass sie sich dem Farbstofffixierer gegenüber chemisch und applikatorisch neutral verhalten.

Diese Bindemittel und Trägermaterialien können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Bindemitteln verwendet werden.

Eine weitere ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine teilchenförmige Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Granulate handelt.

Die erfindungsgemässen Granulate können weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Netzmittel, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe, Füllmittel, Entstäubungsmittel oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger und optische Aufheller. Diese Zusätze sind in einer Menge von 0 bis 20 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, vorhanden.

Die erfindungsgemässen teilchenförmigen Zusammensetzung, insbesondere Granulate, werden auf verschiedene Weise ausgehend von flüssigem, bzw. festem Farbstofffixierermittel hergestellt, indem man

- a) ein Farbstofffixierermittel oder ein Farbstofffixierermittel und ein Bindemittel löst, und anschliessend mit einem festen Trägerstoff in Kontakt bringt, bevorzugt suspendiert, oder
- b) ein Farbstofffixierermittel oder ein Farbstofffixierermittel und ein Bindemittel löst, und anschliessend auf den festen Träger aufträgt oder mit diesem granuliert, oder

- c) eine Paste, enthaltend ein Farbstofffixiermittel, einen Trägerstoff und ein Bindemittel, extrudiert, oder
- d) ein Gemisch, bestehend aus einem Farbstofffixiermittel, einem Trägerstoff und eventuell einem Bindemittel, wird durch Aufsprühen eines Lösemittels oder einer Schmelze, in denen eventuell weitere Bindemittel gelöst sind, granuliert, und die so nach den Verfahren a), b), c) oder d) erhaltenen Zusammensetzungen trocknet, oder durch Abkühlung erstarren lässt.

Zu Verfahren a):

Man löst zunächst den Wirkstoff und Bindemittel, gegebenenfalls weitere Zusätze in Wasser und rührt, gegebenenfalls unter Erwärmen, solange, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Anschliessend wird in dieser wässrigen Lösung das Trägermaterial suspendiert. Man rührt, solange, bis eine homogene Suspension erhalten wird. Der Feststoffgehalt der Suspension sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew. %, vor allem 40 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 1500 mPas.

Der so zubereiteten wässrigen Suspension wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel, wie beispielsweise Granulate, gebildet werden.

Zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Suspension sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprühtrocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

Geeignet sind insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heisser Luft versprüht wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt mit 1-Stoff- bzw. 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprühtrocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitspartikel mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluid-Spray). Die aus einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel ($<100\mu\text{m}$) können gegebenenfalls

nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprühtrockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden.

Den Suspensionen, enthaltend den Träger und den Farbfixer, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen und ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen, bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt.

Falls erforderlich, werden die im Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B: durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung suspendiert und anschliessend nochmals granuliert.

Zu Verfahren b):

Zunächst wird eine Lösung bestehend aus gelöstem Farbfixiermittel und gegebenenfalls, weiteren Bindemitteln und Zuschlagstoffen zubereitet. Diese Lösung wird dann in einem Granulator mittels einer Spühhvorrichtung auf den Träger aufgebracht, wobei durch Agglomeration Granulate entstehen. Die Granullierung erfolgt entweder in einem Batchprozess oder unter kontinuierlicher Verfahrensführung. Als Granulatoren eignen sich Wirbelschichtgranulatoren oder horizontal, bzw. vertikal drehende Mischer. Nach dem Abschluss des Granulationsvorganges wird dem Granulat das Wasser bis auf die gewünschte Restmenge entzogen. Dies geschieht entweder im gleichen Apparat oder in einem separaten Nach-trockner.

Zu Verfahren c):

Eine Paste bestehend aus einem Farbfixiermittel, Trägerstoff und gegebenenfalls Bindemittel wird in einem Kneiter hergestellt. Die Anteigung der Komponenten erfolgt entweder durch Zugabe geeigneter Menge Wasser oder durch Schmelzen einer oder mehrerer der Formulierungskomponenten. Der Teig wird anschliessend einem Extruder zugeführt und zu zylinderförmigen Partikeln geformt (Durchmesser 0,5 - 2mm, Länge 1-3mm; Verhältnis Durchmesser /Länge zwischen 1:1 bis 1:4). Die Extrudate werden in einem weiteren Schritt getrocknet/erstarrt. Falls erwünscht, können die Extrudate in einem separaten Schritt abgerundet werden. Eventuell entstandene Feinanteile werden im Verfahren rezykliert.

Zu Verfahren d):

Es wird in einem Mischer eine homogene Trockenmischung bestehend aus einem Farbfixiermittel, Trägerstoff und Bindemittel hergestellt. Diese Mischung wird dann in einem Granulator unter Aufsprühen eines geschmolzenen Bindemittels, einer wässrigen Bindemittellösung oder gegebenenfalls Wasser alleine granuliert.

Die Granulierung erfolgt entweder in einem Batchprozess oder kontinuierlich. Als Granulatoren eignen sich gleichermassen Wirbelschichtgranulatoren oder horizontal, bzw. vertikal drehende Mischer. Nach dem Abschluss des Granulationsvorganges wird dem Granulat das Wasser bis auf die gewünschte Restmenge entzogen, oder bei schmelzbarem Bindemittel das Granulat erstarrt.

Die erfindungsgemässen Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar. Sie zeichnen sich durch eine von der Formulierungszusammensetzung kontrollierbaren Lösegeschwindigkeit im Wasser aus.

Der Farbfixiergehalt der Granulate beträgt 1-95%, bevorzugt, 5-88%, besonders bevorzugt 10-78%. Die Granulatgrösse kann dem Zielprodukt angepasst werden und liegt zwischen 0,05mm und 4mm, bevorzugt 0,1mm und 2mm.

Die Farbfixierer-Granulate finden Verwendung vor allem in Waschmittel-, Weichspülmittel- oder Textilpflegemittelformulierungen. Sie können in der gewünschten Konzentration des Farbfixiermittels direkt einer Waschmittelformulierung zugesetzt werden. Diese Verwendung stellt einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Waschmittel-, Weichspülmittel- oder Textilpflegemittelzusammensetzung zur Verminderung des Farbstoffverlusts oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, insbesondere im Haushaltsbereich, die eine teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel enthält. Für die Waschmittel-, Weichspülmittel- oder Textilpflegemittelzusammensetzung, enthaltend einen teilchenförmigen Zusammensetzung, gelten die oben für die teilchenförmigen Zusammensetzungen genannten Bedeutungen und Bevorzugungen.

Ferner bevorzugt ist eine Waschmittelzusammensetzung enthaltend

- I) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxyds und
IV) 0,1 - 70 %, vorzugsweise 0,2 - 50 %, besonders bevorzugt 0,3 - 40 % E) einer teilchenförmigen Zusammensetzung, insbesondere in Form eines Granulates, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprocente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten, und
worin die teilchenförmige Zusammensetzung
a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels
b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoff,
c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/im Wasser dispergierbaren Bindemittels,
d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
e) 0 bis 15 Gew. % Wasser, enthält,
wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprocente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

Besonders bevorzugt ist eine Waschmittelzusammensetzung, worin das Farbstofffixiermittel aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel ausgewählt ist:
der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL®.

Ferner besonders bevorzugt ist eine Waschmittelzusammensetzung, worin der Trägerstoff aus der Gruppe der folgenden Trägerstoffe ausgewählt ist: Zeolith, Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat und Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Weichspülmittelzusammensetzung zur Verminderung des Farbstoffverlusts oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, insbesondere im Haushaltsbereich, die eine teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel enthält.

Bevorzugt ist eine Weichspülmittelzusammensetzung enthaltend eine teilchenförmigen Zusammensetzung, aus

- a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels
- b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoffs,
- c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/im Wasser dispergierbaren Bindemittels,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- e) 0 bis 15 Gew. % Wasser,

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

Besonders bevorzugt ist eine Weichspülmittelzusammensetzung, worin das Farbstofffixiermittel aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel ausgewählt ist: der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL®.

Ferner besonders bevorzugt ist eine Weichspülmittelzusammensetzung, worin der Trägerstoff aus der Gruppe der folgenden Trägerstoffe ausgewählt ist: Zeolith, Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat und Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.

Soll der farbige Aspekt der Granulate in der Waschmittel-, Weichspülmittel- oder Textilpflegemittelzusammensetzung unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs"), bzw. durch Zusatz eines weissen Pigmentes (z.B. TiO_2 , gegebenenfalls zusammen mit einem weiteren Pigment gewünschter Farbe) in die Formulierung des Granulats erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend beispielsweise aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-B-0323 407 B1 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff (z.B. Titandioxyd) zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken.

Die Verwendung der teilchenförmigen Zusammensetzungen in den erfindungsgemässen Verfahren erfolgt vorzugsweise aus wässrigem Bad. Diese erfolgt bevorzugt im Rahmen des Waschvorgangs der genannten Materialien, insbesondere der textilen Fasermaterialien. Hierbei kann die Behandlung vor dem Waschvorgang, während oder insbesondere nach dem Waschvorgang erfolgen.

Hier können beispielsweise die textilen Fasermaterialien vor dem Waschvorgang in wässrigem Bad mit den teilchenförmigen Zusammensetzungen vorbehandelt werden. Eine solche Vorbehandlung kann beispielsweise in separatem Bad oder auch in der Waschmaschine erfolgen. Vorteilhafte Temperaturen für diese Behandlung liegen beispielsweise im Bereich von 5 bis 80°C, insbesondere 10 bis 60°C und vorzugsweise 10 bis 40°C. Die Konzentration des teilchenförmigen Farbstofffixiermittels in dem Bad liegt beispielsweise im Bereich von 0,001 bis 20 g/l, insbesondere 0,005 bis 10 g/l und vorzugsweise 0,01 bis 5 g/l.

Ferner können die textilen Fasermaterialien während des Waschvorgangs in wässrigem Bad mit den teilchenförmigen Zusammensetzungen und einem Waschmittel, oder einem die teilchenförmigen Zusammensetzungen enthaltendem Waschmittel, behandelt werden, wobei diese Behandlung in der Regel in der Waschmaschine erfolgt. Vorteilhafte Temperaturen für diese Behandlung liegen beispielsweise im Bereich von 5 bis 100°C, insbesondere 10 bis 80°C und vorzugsweise 20 bis 60°C. Die Konzentration des teilchenförmigen Farbstofffixiermittels in dem Bad liegt beispielsweise im Bereich von 0,001 bis 20 g/l, insbesondere 0,005 bis 10 g/l und vorzugsweise 0,01 bis 5 g/l.

Weiterhin kann das textile Fasermaterial nach dem Waschvorgang in wässrigem Bad mit den teilchenförmigen Zusammensetzungen und einem Weichspülmittel, oder einem das Farbstofffixiermittel enthaltendem Weichspülmittel, behandelt werden. Alternativ kann diese Behandlung auch ohne Gegenwart eines Weichspülmittels ausgeführt werden. Vorteilhafte Temperaturen für diese Behandlungen liegen beispielsweise im Bereich von 5 bis 80°C, insbesondere 10 bis 60°C und vorzugsweise 10 bis 40°C. Die Konzentration des teilchenförmigen Farbstofffixiermittels in dem Bad liegt beispielsweise im Bereich von 0,001 bis 20 g/l, insbesondere 0,005 bis 10 g/l und vorzugsweise 0,01 bis 5 g/l.

Als Waschmittel und Weichspülmittel kommen handelsübliche, sowohl in fester Form als auch in flüssiger Form vorliegende Waschmittel und Weichspülmittel in Betracht.

Als übliche Komponenten der Waschmittel seien die folgenden genannt: Builder (wie Zeolithe/Schichtsilikate), Polymere (Co-Builder), Bleichmittel bzw. Bleichsysteme (z.B. Perborat/Percarbonat plus TAED), optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, Duftstoffe und/oder Farbstoffe, Tenside vom Typ Alkylbenzolsulfonat (LAS), Fettalkoholsulfat, Seifen sowie Fettalkoholethoxylate. Weiterhin können zur Verbesserung des Waschergebnisses und des Ca-Komplexiervermögens Polycarboxylate (Polyacrylsäuren) sowie zur Reduktion des Schaums Schaum-inhibitoren (Silicon-/Paraffin-Verbindungen) verwendet werden.

Als übliche Komponenten der Weichspülmittel seien die folgenden genannt: Alkohole, wie z.B. Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, mehrwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin und Propylenglykol; amphotere und nichtionische Tenside, wie z.B. Carboxylderivate des Imidazols, oxethylierte Fettalkohole, hydriertes und ethoxyliertes Rizinusöl, Alkylpolyglycoside, beispielsweise Decylpolyglucose und Dodecylpolyglucose, Fettalkohole, Fettsäureester, Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäureglyceride oder Fettsäurepartialglyceride; weiterhin kleinere Mengen an Farbstoffen, Parfümen, Puffersubstanzen, anorganische oder organische Salze, wie z.B. wasserlösliche Kalium-, Natrium- oder Magnesiumsalze, nichtwässrige Lösungsmittel, pH-Puffer, Parfüme, Farbstoffe, Hydrotropiermittel, Antischaummittel, Korrosionsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, Viskositätsregler, insbesondere polymere oder andere Verdickungsmittel, Stabilisatoren, Enzyme, optische Aufheller, Anti-Einlaufmittel, Anti-Fleckenmittel, Antimikrobika, Germicide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren und Faltenfreimittel.

Falls die teilchenförmigen Zusammensetzung Bestandteil des Waschmittels bzw. des Weichspülmittels ist, so liegt der Gehalt des Farbstofffixiermittels z.B. im Bereich von 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 0,3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bzw. des Weichspülmittels. Bevorzugt sind hierfür flüssige Wasch- und Weichspülmittel.

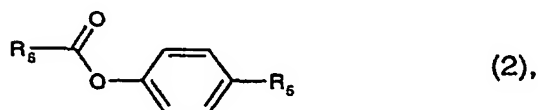
Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird das Fixiermittel zusammen mit einem Bleichmittel verwendet.

Als Bleichmittel kommen feste Bleichmittel in Betracht. So kommen als Peroxidkomponente z.B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschttemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95°C bleichen.

Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyperoxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxycapronsäure, Peroxybenzoesäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxy-nonandisäure, Diperoxy-decandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate und/oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen, und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

Weitere bleichaktivierende Wirkstoffe sind bekannte Übergangsmetallsalze beziehungsweise -komplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren; das heisst Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzo- und/oder Peroxycarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, ergeben. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N,N-diacetyl-N,N-dimethyl-harnstoff (DDU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), Verbindungen der Formel (2)



worin R_5 ein Sulfonat-, eine Carbonsäure- oder eine Carboxylat-Gruppe ist, und worin R_6 lineares oder verzweigtes (C_7 - C_{15})-Alkyl ist.

Ferner Aktivatoren, die bekannt sind unter den Namen SNOBS, SLOBS und DOBA, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Sucrosepolyacetat (SUPA), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Weiter kommen Nitrilverbindungen, die mit Peroxiden Periminsäuren bilden, als Bleichaktivatoren in Betracht.

Ferner seien Natriumhypochlorit, Javellauge sowie Wasserstoffperoxid genannt.

Die Bleichmittel werden bevorzugt als weiterer Bestandteil der weiter oben angegebenen flüssigen, wässrigen Formulierungen des Farbstofffixiermittels eingesetzt. Für diese wässrigen, flüssigen Formulierungen gelten die weiter oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Für die Farbstofffixiermittel gelten hierbei die weiter oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Von besonderem Interesse sind dabei auch Farbstofffixiermittel der Formel (1), welche ganz oder teilweise mit Essigsäure neutralisiert sind. Die Konzentration der Bleichmittel kann hierbei in weiten Grenzen schwanken und ist bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Als unterer Wert ist eine Menge von 1 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-%, bevorzugt.

Es ist daneben selbstverständlich auch möglich, das Bleichmittel sowie das Farbstofffixiermittel bei der Applikation getrennt einzusetzen. Als Applikationen kommen die weiter oben genannten in Betracht.

So kann die Applikation z.B. vor dem Waschvorgang, während oder nach dem Waschvorgang, vorzugsweise während des Waschvorgangs, erfolgen.

Bevorzugt ist das ein Bleichmittel enthaltende Farbstofffixiermittel nicht Bestandteil eines Wasch- oder Weichspülmittels.

Als textile Fasermaterialien kommen z.B. hydroxygruppenhaltige und aminogruppenhaltige Fasermaterialien in Betracht. Als Beispiele seien Polyamid, Wolle sowie insbesondere natürliche oder regenerierte Cellulose genannt.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten Materialien weisen eine deutlich verringerte Farbübertragung auf andere, z.B. ungefärbte oder in anderen oder hellen Farbtönen gefärbte, Materialien auf, wobei dieser Effekt auch nach mehreren Wäschen ohne erneute Behandlung nahezu erhalten bleibt. Weiterhin bleibt hierdurch die Farbnuance der gefärbten Materialien auch nach mehreren Wäschen weitgehend erhalten. Die teilchenförmigen Zusammensetzungen können ohne Verminderung des Wirkprofils der Farbstofffixiermittel unter Zugabe von Tensiden formuliert werden; hierbei insbesondere zur Behandlung vor oder nach der Wäsche. Weiterhin sind die teilchenförmigen Zusammensetzungen überraschenderweise gut mit Bleichmitteln kombinierbar und erlauben es daher, zusammen mit Bleichmitteln appliziert zu werden. Ferner sind die Farbstofffixiermittel sehr gut mit handelsüblichen Waschmitteln kombinierbar.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Darin bedeuten Teile Gewichtsteile, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1:

2000 g einer wässrigen Lösung (Trockengehalt = 35%) des Farbstofffixiermittels Tinofix CL werden in einem 10000ml Behälter vorgelegt und mit 4930g deionisiertem Wasser verdünnt. In der wässrigen Lösung des Farbstofffixierers werden 220g des Maltodextrins Glucidex 15D (Roquette, Frankreich) unter Rühren vollständig gelöst. Anschliessend suspendiert man in der wässrigen Lösung 1210g Zeolith (Wessalith XD, Degussa AG, Deutschland) und homogenisiert durch Rühren während 2 Stunden. Die Suspension mit einem Feststoffgehalt von 30,7% wird anschliessend über einen 50µm Sieb filtriert und danach in einem Bench Fluidized Spray Dryer (FSD) granuliert. In der ersten Phase des Granulationsprozesses werden die Keime im Wirbelbett aufgebaut ($T_{\text{Zuluft}} = 190\text{ °C}$, $T_{\text{Bett}} = 102\text{ °C}$, $T_{\text{Abluft}} = 110\text{ °C}$). Sind genug Keime für die Granulation im Wirbelbett vorhanden, dann wird die Ablufttemperatur abgesenkt, um den Granulationsprozess einzuleiten. Die Granulation der gesamten Suspension erfolgte bei einer Ablufttemperatur von 62°C Wirbelbettemperatur von 65 °C. Das Granulat enthält am Austrag des Granulators ca. 11 Gew. % Restfeuchte und wird anschliessend in einem Vakuumschrank bei 90°C und 200mbar auf den Sollwert von 5 Gew. % getrocknet. Das fertige Granulat enthält 31,2% Farbstofffixierer und zwischen 50 und 310µm gross, bei einer Schüttdichte von 650g/L. Es kann direkt in eine festes Waschmittel eingearbeitet werden.

Beispiel 2:

Die wässrige Suspension wurde mit der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel 1 hergestellt und an Stelle des FSD in einem Laborsprühturm sprühgranuliert. Sprühparameter: $T_{\text{Zuluft}} = 220\text{ °C}$, $T_{\text{Abluft}} = 102\text{ °C}$. Man erhält ein fliessfähiges Granulat mit einer mittleren Korngrösse von 65 µ, Schüttgewicht 380 g/L und einem Restwassergehalt von 5,0 %. Das so hergestellte Granulat enthält 30 % des Farbstofffixiermittels.

Beispiele 3 bis 5:

Nach dem im Beispiel 1) beschriebenen Verfahren werden in den Beispielen 3 bis 5 Granulate mit folgender Zusammensetzung hergestellt (,wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.):

In Beispiel 3: Farbstofffixiermittel: Tinofix CL®, 25%-Gew.,

Trägerstoff: Zeolith (Na-Al-Silikat), Advera 401 P (PQ Corp.), 49%-Gew.,

Bindemittel: Na-Salz polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, 2%-Gew.% und Carboxymethyl-cellulose, 5%-Gew., (Blanose 7ULC, Aqualon, Frankreich),
und Maltodextrin, 12%-Gew., (Glucidex 15D, Roquette, Frankreich)
Restfeuchte Granulat, 7%-Gew..

In Beispiel 4: Farbfixiermittel: Tinofix CL[®], 30%-Gew.,
Trägerstoff: Cellulosefasern (Arbocel FDY600, J. Rettenmaier&Söhne, Deutschland), 58%-Gew.,
Bindemittel: Polyethylenglykol 8000, 2%-Gew.% und Dextrin, 5%-Gew.,
und Gelatine, 1%-Gew.,
Restfeuchte Granulat: 4%-Gew..

In Beispiel 5: Farbfixiermittel: Tinofix CL[®], 40%-Gew.,
Trägerstoff: Wessalith XD, 52%-Gew.,
Restfeuchte Granulat: 8%-Gew..

Beispiel 6:

In einem Becherglas werden 950g Tinofix CL Lösung (35% Feststoffgehalt) vorgelegt und in dieser Lösung nacheinander unter Rühren 60g Polyethylenglykol 8000 und 110g Maltodextrin (Glucidex 12D) vollständig gelöst. Die fertig homogenisierte Lösung des Farbstofffixierers wird als Granulierlösung verwendet.

In einem Laborwirbelschichtgranulator (STREA-1; Aeromatic AG, Bubendorf, Schweiz) werden 400g Zeolith (Wessalith XD) vorgelegt. Die Temperatur der Bettzuluft wird auf 63°C eingestellt. Hat die Temperatur des im Wirbelbett vorgelegten Zeolith 63°C erreicht, dann wird mit dem Einsprühen der Granulierlösung auf das Zeolith begonnen. Die Granulierung läuft solange, bis die gesamte Menge der Granulierlösung eingesprüht wurde. Danach wird das Granulat im Bett bei 63°C während einer Stunde nachgetrocknet und anschliessend im kalten Luftstrom (20°C) im Wirbelbett abgekühlt. Das Granulat hat eine durchschnittliche Korngrösse von 480µm, eine Restfeuchte von 5,1% und ein Schüttgewicht von 720g/L. Das Granulat enthält 35% Tinofix CL.

Beispiel 7:

In einem 5L Horizontalmischer (Pflugscharmischer, Fa. Lödige) werden 1270g pulverförmiges Kondensationsproduktes aus Harnstoff und Formaldehyd (Tino Flow P) vorgelegt. Der Mischer wird eingeschaltet und die Drehzahl auf 350Upm eingestellt. In den Mischer werden 1343g Granulierflüssigkeit langsam eingesprüht (über eine Dauer von 60min). Die Granulierlösung wurde zubereitet aus 1143g des Tinofix CL (Trockengehalt = 35%) in der nach einander 40g Polyvinylalkohol (Mowiol3-83) und 160g Dextrin gelöst wurden.

Ist die Granulierung beendet, dann wird das nasse Granulat vom Mischer in ein Laborwirbelbett ausgetragen und im 80°C warmem Luftstrom solange nachgetrocknet, bis der Restwassergehalt 6,5% beträgt. Man erhält ein Granulat mit 20% Farbstofffixierer, einer Korngrösse von 380µm und Schüttgewicht von 630g/L.

Beispiel 8:

In einem Becherglas werden in 629g flüssigem Tinofix CL (Trockengehalt 35%) nacheinander 20g Carboxymethylcellulose, 20g Na-Salz polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure und 150g Maltodextrin Glucidex 19D gelöst. Die Lösung wird in einem Laborkneteter zusammen 550g des Zeoliths CBV 901 zu einer homogenen Paste verknetet. Die Paste wird anschliessend mit einem Laborextruder extrudiert. Die Extrudate haben einen Durchmesser von 1mm und eine durchschnittliche Länge von 2mm. Die nassen Extrudate werden anschliessend in einem Vakuumschrank auf eine Restfeuchte von 3,5% getrocknet. Das trockene Produkt enthält 22% des Farbstofffixierers.

Beispiel 9:

600g Cellulosefasern (Arbocel BC200) werden in 1333g flüssigem Tinofix CL (Trockengehalt = 35%) suspendiert. Die Suspension wird in einem Laborschaufeltrockner am Vakuum (80 mTorr) bei 120°C während 24Stunden getrocknet. Der Trockenrückstand wird anschliessend gemahlen.

Das Mahlgut wird mit einem Gemisch aus 125g eines Ethylenoxid/Propylenoxid Copolymers (MG= 8500 ; Schmelzpunkt= 55 °C) und 125g eines nichtionischen Tensids (C₁₈ Alkoholethoxilat mit 80 EO-Einheiten; Schmelzpunkt= 56°C) in einem beheizbaren Kneteter bei 56°C verknetet und anschliessend in einem beheizbaren Extruder bei gleicher Temperatur extrudiert. Die Extrudate haben einen Durchmesser von 0,8mm und sind 1,5mm lang und werden an einem Kühlband verfestigt. Die so hergestellten Extrudate enthalten 35,5% des Farbstofffixierers und haben ein Schüttgewicht von 810g/L.

Beispiel 10:

Ein Gemisch aus 750g Zeolith Wessalith XD und 2143g flüssigem Tinofix CL (Trockengehalt = 35%) wird, wie im Beispiel 9) beschrieben getrocknet und gemahlen.

Das Trockengemisch wird in einem Laborwirbelschichtgranulator (STREA-1; Aeromatic AG, Bubendorf, Schweiz) vorgelegt und anschliessend mit einer separat zubereiteten Granulierlösung bei 80°C Bettemperatur granuliert. Die Granulierlösung setzt sich zusammen aus 26,4g Gelatine und 158,2g Dextrin gelöst in 734g deionisiertem Wasser. Am Ende der Granulierung wird das Granulat im gleichen Wirbelbett bis zu einer Restfeuchte von 4,2% nachgetrocknet. Der Farbstofffixiergehalt im fertigen Granulat beträgt 42,6%. Das Granulat ist im Durchschnitt 500µm gross und hat ein Schüttgewicht von 780g/L.

Beispiel 11:

700g Bentonit Laundrosil DGA werden in 1429g flüssigem Tinofix CL (Trockengehalt = 35%) suspendiert. Die Suspension wird, wie im Beispiel 9 beschrieben getrocknet und gemahlen. Das trockene Bentonit/Farbstofffixierer-Gemisch wird in einem 5L Horizontalmischer (Pflugscharmischer, Fa. Lödige) vorgelegt. Der Mischer wird mit dem Inhalt auf 55°C temperiert. Separat werden 263g Polyethylenglykol 8000 und 87g nichtionisches Tensid (C₁₈ Alkoholethoxilat mit 25 EO Einheiten) mit Schmelzpunkt bei 47°C) geschmolzen. Die beiden geschmolzenen Komponenten werden miteinander vermischt und anschliessend auf 75°C temperiert. Die Schmelze wird nun mit einer 1-Stoffdüse in den Pflugscharmischer zudosiert, wobei die Drehzahl des Mischer bei 330Upm eingestellt ist. Ist die Zudosierung abgeschlossen, wird die Temperatur des Mischer schrittweise auf 40°C abgesenkt. Bei 30°C wird das erstarrte Granulat aus dem Mischer entleert.

Das Granulat enthält 32% des Farbstofffixiermittels und ist durchschnittlich 520 µm gross.

Beispiel 12:

Dieses Beispiel verdeutlicht die Anwendung der Farbstofffixierformulierungen in Waschmitteln und beim Waschen von Textilmaterialien:

Es werden folgende Waschmittelformulierungen hergestellt:

- 1) ECE 98 Standardwaschmittel mit 4% TINOFIX CL AS via Slurry eingearbeitet
 - 2) ECE Standardwaschmittel
 - 3) 3,2 %Gew. Farbstofffixier-Granulat aus Beispiel 1)
 - 4) 6,4 %Gew. Farbstofffixier-Granulat aus Beispiel 1)
 - 5) 12,8 %Gew. Farbstofffixier-Granulat aus Beispiel 1)
 - 6) 2,8 %Gew. Farbstofffixier-Granulat aus Beispiel 9)
 - 7) 5,6 %Gew. Farbstofffixier-Granulat aus Beispiel 9)
 - 8) 11,2 %Gew. Farbstofffixier-Granulat aus Beispiel 9)
-

Applikation:

1. bis 5. Wäsche

5g eines mit D Blau (2,09%) gefärbten Baumwollgewebes (Bleeder) werden mit 5g gebleichtem ungefärbten Baumwollgewebe (Begleitgewebe) gewaschen.

Waschmittelkonzentration	: 2,5g/l
Flottenverhältnis	: 1:10
Temperatur	: 40°C
Dauer	: 15 Minuten

Die Gewebe werden anschliessend 30 Sekunden unter fliessendem Leitungswasser gespült, geschleudert und getrocknet.

Der ungefärbte Lappen wird entfernt, durch ein frisches Stück Begleitgewebe ersetzt und die Wäsche wie oben beschrieben noch 4 x mit dem gleichen gefärbten aber immer wieder neuem Begleitgewebe wiederholt.

Auswertung:

Extinktion Waschbad bei 600nm (nach Zentrifugation zur Entfernung des Zeoliths)
Delta E Begleitgewebe im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Tabelle 1)

WM-Nr.:	Extinktion Waschflotte		Delta E Begleitgewebe	
	3. Wäsche	5. Wäsche	3. Wäsche	5. Wäsche
1	0,25	0,20	27	24
2	0,123	0,138	25	24
3	0,135	0,195	19	19
4	0,241	0,232	16	15
5	0,271	0,257	12	10
6	0,246	0,163	19	18
7	0,170	0,164	18	15
8	0,27	0,192	9	9

In dieser Versuchsanordnung lässt sich klar ein Farbschützender Effekt auf dem Begleitgewebe zeigen, wenn die Waschmittelformulierungen 3-8 verwendet werden.

6. und 7. Wäsche

Die blauen Gewebe der Versuche 1-8 werden jeweils nach der 5. Wäsche unter den schon genannten Bedingungen wieder mit einem frischen Begleitgewebe nachgewaschen.

Als Waschmittel wird jetzt für alle Gewebestücke ECE 77 ohne jeglichen Zusatz verwendet.

Ein möglicher fixierender Effekt würde hier am deutlichsten zu Tage treten und kann nur noch von bereits auf dem Textil vorhandenem Produkt verursacht werden.

Auswertung:

Extinktion Waschbad bei 600nm

Delta E Begleitgewebe im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Tabelle 2)

WM-Nr.:	Ext. Waschflotte		Delta E Begleitgewebe	
	6. Wäsche	7. Wäsche	6. Wäsche	7. Wäsche
1	0,073	0,060	19	19
2	0,043	0,035	20	21
3	0,028	0,021	15	18

4	0,020	0,012	11	15
5	0,030	0,003	7	10
6	0,021	0,016	13	17
7	0,026	0,011	11	15
8	0,023	0,002	7	9

Die Resultate in Tabelle 2) verdeutlichen klar, dass durch die fixierende Wirkung der Formulierungen 3-8 sowohl das Ausbluten des Farbstoffes in die Waschflotte, als auch die Anfärbung des Begleitmaterials geringer sind als bei den Referenzwaschmitteln 1 und 2.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verminderung des Farbstoffverlustes oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man die textilen Fasermaterialien mit einer teilchenförmigen Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel behandelt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer teilchenförmige Zusammensetzung, insbesondere Granulaten, enthaltend

a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels,

b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoffs,

c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/ im Wasser dispergierbaren Bindemittels,

d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und

e) 0 bis 15 Gew. % Wasser, behandelt,

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer teilchenförmige Zusammensetzung behandelt, die ein Farbstofffixiermittel enthält, das aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel ausgewählt ist:

der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der

Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat-Verbindungen,

der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit

Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL®.

4. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer teilchenförmige Zusammensetzung behandelt, die einen Trägerstoff enthält, der wenigstens eine der folgenden Komponenten enthält:

a) wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze, die insbesondere übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, dabei jedoch bevorzugt keine Tensidkomponenten sind,

b) feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe sowie

c) feinstdisperse wasserunlösliche anorganische Trägerstoffe.

5. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer teilchenförmige Zusammensetzung behandelt, die einen Trägerstoff enthält, der aus der Gruppe der folgenden Trägerstoffe ausgewählt ist: Zeolith, Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat und Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer teilchenförmige Zusammensetzung behandelt, die ein basisches Polykondensat aus einem Amin der Formel



und einem Cyanamid enthält, und worin das genannte Polykondensat nicht oder ganz oder teilweise mit einer anorganischen oder organischen Säure neutralisiert ist, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Amino, Hydroxy, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl bedeuten und A gegebenenfalls substituiertes oder durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenes Alkyl ist.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass A gegebenenfalls durch -O-, -S-, -NH- oder -N(C_1 - C_4 -Alkyl)- unterbrochenes und/oder durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl, vorzugsweise einfach oder mehrfach durch -NH- unterbrochenes C_2 - C_{20} -Alkyl, bedeutet.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Verbindung der Formel (1) um ein Polyethylenpolyamin, insbesondere um Diethylentriamin, handelt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Cyanamid um Dicyandiamid handelt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass

es sich bei der anorganischen oder organischen Säure um eine ein- oder mehrbasige Carbonsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder eine Mischung mindestens zweier solcher Säuren handelt.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man zusammen mit der teilchenförmigen Zusammensetzung und einem Bleichmittel behandelt.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Fasermaterialien während des Waschvorgangs in wässrigem Bad mit der teilchenförmigen Zusammensetzung nach Anspruch 1 zusammen mit einem Waschmittel oder als Bestandteil eines Waschmittels behandelt.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Fasermaterialien vor dem Waschvorgang in wässrigem Bad mit der teilchenförmigen Zusammensetzung nach Anspruch 1 vorbehandelt.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Fasermaterialien nach dem Waschvorgang in wässrigem Bad mit der teilchenförmigen Zusammensetzung nach Anspruch 1 ohne Gegenwart eines Weichspülmittels behandelt.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Fasermaterialien nach dem Waschvorgang in wässrigem Bad mit der teilchenförmigen Zusammensetzung nach Anspruch 1 zusammen mit einem Weichspülmittel oder als Bestandteil eines Weichspülmittels behandelt.

16. Waschmittelzusammensetzung zur Verminderung des Farbstoffverlusts oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel enthält.

17. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 16, enthaltend

1) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,

II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,

III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxyds und

IV) 0,1 - 70 %, vorzugsweise 0,2 - 50 %, besonders bevorzugt 0,3 - 40 % E) einer teilchenförmigen Zusammensetzung, insbesondere in Form eines Granulates, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten, und

worin die teilchenförmige Zusammensetzung

a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels

b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoff,

c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/im Wasser dispergierbaren Bindemittels,

d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und

e) 0 bis 15 Gew. % Wasser, enthält,

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

18. Waschmittelzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 16 und 17, worin das Farbstofffixiermittel aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel ausgewählt ist: der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL®.

19. Waschmittelzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 16 bis 18, worin der Trägerstoff aus der Gruppe der folgenden Trägerstoffe ausgewählt ist: Zeolith, Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat und Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.

20. Weichspülmittelzusammensetzung zur Verminderung des Farbstoffverlusts oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel enthält.

21. Weichspülmittelzusammensetzung nach Anspruch 20, enthaltend

teilchenförmigen Zusammensetzung, aus

- a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels
- b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoffs,
- c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/im Wasser dispergierbaren Bindemittels,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- e) 0 bis 15 Gew. % Wasser,

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

22. Weichspülmittelzusammensetzung nach Anspruch 21, worin das Farbstofffixiermittel aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel ausgewählt ist:

der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL®.

23. Weichspülmittelzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 20 bis 22, worin der Trägerstoff aus der Gruppe der folgenden Trägerstoffe ausgewählt ist: Zeolith, Bentonite, Kieselgur, Talk, Kaolin, Glimmer, Bleicherde, Cellulose, Feldspat und Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.

24. Teilchenförmige Zusammensetzung enthaltend einen Trägerstoff und ein Farbstofffixiermittel.

25. Teilchenförmige Zusammensetzung gemäss Anspruch 24 enthaltend

- a) 1 bis 90 Gew. % eines wasserlöslichen Farbstofffixiermittels
- b) 2 bis 80 Gew. % eines Trägerstoffs,
- c) 0 bis 60 Gew. % eines wasserlöslichen/ im Wasser dispergierbaren Bindemittels,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- e) 0 bis 15 Gew. % Wasser,

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bedeuten.

26. Teilchenförmige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 24 und 25 enthaltend ein Farbstofffixiermittel ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Farbstofffixiermittel: der Polydiallyldimethylammonium-Verbindungen, insbesondere der Polydiallyldimethylammonium-Salze, der Bis-chlormethyl-biphenyl-poly-quat Verbindungen, der Polyethylenimin-Verbindung und der basischen Polykondensate, bevorzugt solche mit Imidazolidin-Einheiten und besonders bevorzugt Tinofix CL[®].

27. Teilchenförmige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 24 und 26 enthaltend einen Trägerstoff, der wenigstens eine der folgenden Komponenten enthält:

-
- a) wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze, die insbesondere übliche Textilwaschmittelbestandteile sein können, dabei jedoch bevorzugt keine Tensidkomponenten sind,
 - b) feinteilige, in Wasser quellbare und/oder wasserlösliche organische Feststoffe sowie
 - c) feinstdisperse wasserunlösliche anorganische Trägerstoffe.

28. Teilchenförmige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Granulate handelt.

29. Verfahren zur Herstellung der teilchenförmigen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) ein Farbstofffixiermittel oder ein Farbstofffixiermittel und ein Bindemittel löst, und anschliessend mit einem festen Trägerstoff in Kontakt bringt, bevorzugt suspendierten, oder
 - b) ein Farbstofffixiermittel oder ein Farbstofffixiermittel und ein Bindemittel löst, und anschliessend auf den festen Träger aufträgt oder mit diesem granuliert, oder
 - c) eine Paste, enthaltend ein Farbstofffixiermittel, einen Trägerstoff und ein Bindemittel, extrudiert, oder
 - d) ein Gemisch, bestehend aus einem Farbstofffixiermittel, einem Trägerstoff und eventuell einem Bindemittel, wird durch Aufsprühen eines Lösemittels oder einer Schmelze, in denen eventuell weitere Bindemittel gelöst sind, granuliert, oder
- die so nach den Verfahren a), b), c) oder d) erhaltenen Zusammensetzungen trocknet, oder durch Abkühlung erstarren lässt.
-
-

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verminderung des Farbstoffverlustes oder der Farbstoffübertragung von textilen Fasermaterialien, insbesondere im Haushaltsbereich, sowie die für dieses Verfahren verwendeten neuen teilchenförmigen Zusammensetzungen, enthaltend ein Farbstofffixiermittel und einen Trägerstoff, insbesondere Granulate, und Wasch- und Weichspülmittelzusammensetzungen enthaltend diese Granulate.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.